

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1918-1919

N° 5

SUR QUELQUES

COMPOSÉS CYCLOHEXANIQUES

DU MERCURE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le avril 1919

PAR

ÉLIE GANNAGÉ

JURY { MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
VALEUR, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1919

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1918-1919

N° 5

SUR QUELQUES

COMPOSÉS CYCLOHEXANIQUES

DU MERCURE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)



Présentée et soutenue le avril 1919

PAR

ÉLIE GANNAGÉ

JURY { MM. BÉHAL, Président.
DELEPINE, Professeur.
VALEUR, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

—
1919

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✱, ② I.
BOURQUELOT, Assesseur, ✱, ② I.
G. DURSENT, Secrétaire, ② I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, O. ✱, ② I. Botanique générale.
Membre de l'Institut.
VILLIERS, ✱, ② I. Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✱, ② I. Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, ✱, ② I. Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ② I. Cryptogamie.
BÉHAL, C. ✱, ② I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ② I. Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, ② I. Zoologie.
BERTHELOT, ② I. Physique.
GRIMBERT, ✱, ② I. Chimie biologique.
LEBEAU, ✱, ② I. Pharmacie chimique.
GUERBET, ② I. Toxicologie.
DELÉPINE, ✱, ② I. Hydrologie et Hygiène.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✱, ② I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, ② I.

CHARGÉS DE COURS :

MM. TASSILLY, ✱, ② I., Minéralogie.
HONNORAT, ✱, ② I., Législation et déontologie pharmaceutiques.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. VALEUR, ✱, ② I.		MM. GUÉRIN, ② I.
BOUGAULT, ② I.		LUTZ, ② I.
SOMMELET, ② I.		GORIS, ✱, ②
DAMIENS.		LAUNOY.
TASSILLY, ✱, ② A.		HÉRISSEY, ② I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ② I. Chimie générale.
COUSIN, ② I. Chimie analytique.
SOUÈGES, ② A. Micrographie.
MOURLOT, ② I. Physique.
DEVAL. Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ② I. Travaux de 4^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ② I.

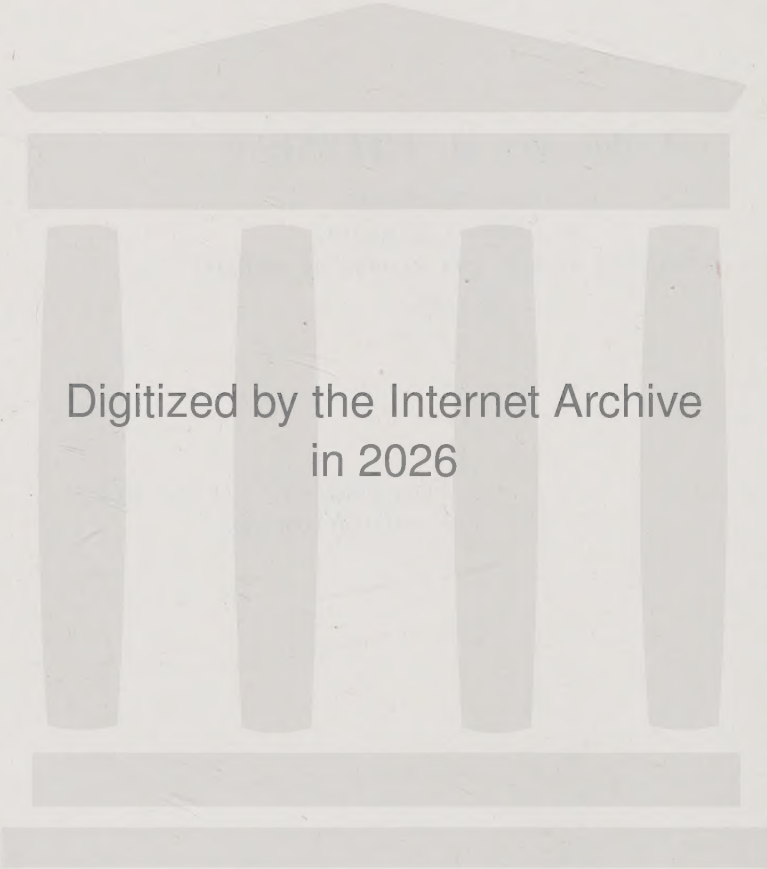
Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ② I.

A MES PARENTS

A MONSIEUR M. TIFFENEAU

PHARMACIEN EN CHEF
DE L'HOPITAL BOUCICAUT
PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE
DE PARIS.

*Témoignage de reconnaissance
et d'entier dévouement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Après avoir découvert, en 1851, les dérivés organiques mixtes du mercure du type $X\text{HgR}$, FRANKLAND (1), qui avait été devancé par BUCKTON (2) dans l'obtention du mercure-méthyle et du mercure-éthyle, proposa, en 1863, une méthode générale de préparations des dialcoyl-mercures.

Cette méthode, qui consiste dans l'action de l'amalgame de sodium sur les iodures alcooliques en présence d'éther acétique, fut appliquée par FRANKLAND (3) aux trois seuls iodures aliphatiques alors bien connus, les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle.

Un autre iodure, cependant, fut également examiné par FRANKLAND; il s'agit de l'iodure d'hexyle que WANKLYN avait récemment obtenu dans l'action de l'acide iodhy-

(1) FRANKLAND. *Journ. of Chemical Soc.*, t. II (1851), p. 3052. Voir également STRECKER. *C. R. Acad. Sc.*, t. XXXIX, p. 57; *Lieb. Ann.*, t. XCII, p. 75-80. DUNHAUPT. *J. f. prakt. Chem.*, t. LXI, p. 445.

(2) G. B. BUCKTON. *Chemical Gaz.*, t. XVI, janvier 1858, p. 417; juin 1858, p. 445. — FRANKLAND. *Royal Soc. London Philosophic. Transact.*, t. CXLIX, 3 mars 1859, p. 401-445.

(3) FRANKLAND et DUPPA. *Journ. of Chem. Soc.*, t. I, 19 novembre 1863, p. 415-423.

drique sur la mannite et que ce chimiste considérait d'ailleurs comme un iodure anormal. Nous savons aujourd'hui, en effet, que cet éther est un iodure secondaire et que, dans bien des cas, il se comporte assez différemment des iodures primaires.

Or, avec cet iodure d'hexyle, FRANKLAND n'observa pas la formation de mercure-dialcoyle (1). Il y avait donc là un empêchement dû très probablement à la fonction iodure secondaire et non point à l'allongement de la chaîne carbonée, car, comme le montra quelques années plus tard EICHLER (2), on peut obtenir très aisément le mercure-octyle $\text{Hg}(\text{C}^8\text{H}^{17})_2$ en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'iodure d'octyle primaire, toujours en présence d'éther acétique.

Je me suis proposé de rechercher si les dérivés halogénés d'alcools secondaires hydrocycliques tels que le cyclohexanol et ses homologues peuvent fixer le mercure comme les dérivés des alcools primaires ou si leur caractère de dérivés secondaires empêche cette fixation. Cette étude a déjà été tentée par KOURSANOF (3) qui, dans des conditions d'ailleurs mal précisées, fit réagir l'amalgame de sodium sur l'iodure de cyclohexyle probablement sans éther acétique. Les résultats obtenus par cet auteur furent négatifs en ce qui concerne la formation de dicyclohexylmercure. Toutefois il put observer dans cette réaction la formation d'un dérivé mercuriel mixte, l'iodure de mercure-cyclohexyle $\text{IHgC}^6\text{H}^{11}$, substance bien cristallisée fusible à 142° .

(1) FRANKLAND. *Journ. of Chem. Soc.*, t. I, p. 422-423.

(2) E. EICHLER. *A. Chem. Ges.*, t. XII, p. 1880 (1879).

(3) KOURSANOF. *Journal Soc. Phys. Chim.*, R., t. XXXI, p. 534-535.

Ainsi, malgré l'insuccès de ces recherches, on pouvait en conclure que les carbones secondaires aliphatiques sont, comme les carbones primaires, capables de se fixer sur le mercure.

A la vérité, l'étude des composés aromatiques du mercure avait déjà démontré la facilité avec laquelle le métal se fixe soit sur les carbones tertiaires des noyaux aromatiques (1), soit sur les carbones secondaires des composés à fonctions éthyléniques (2).

Quoi qu'il en soit, j'ai repris l'étude de la réaction de FRANKLAND avec les dérivés halogénés hexahydroaromatiques; mais au lieu d'utiliser l'iodure de cyclohexyle j'ai eu recours au bromure correspondant.

On sait, en effet, ainsi que CHAPMAN l'a montré pour le diéthylmercure, que les bromures se comportent, le plus souvent, aussi bien que les iodures. En opérant ainsi avec le bromure de cyclohexyle et en employant un amalgame faible, je suis parvenu à obtenir le dicyclohexylmercure et à préparer de même un de ses homologues dont l'étude n'est pas encore terminée.

C'est à l'étude de ces composés et celle des dérivés mixtes du mercure $XHgC^6H^{11}$, auxquels ils donnent très facilement naissance, que j'ai consacré mon travail.

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je prie M. le professeur BÉHAL, qui me fait le grand honneur de présider ma thèse, de vouloir bien agréer l'expression de ma profonde admiration et de mes sentiments très respectueux.

(1) OTTO et DREHER. *Liebigs Annalen*, t. CLIV, p. 93 (1870).

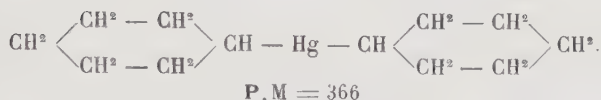
(2) DIMROTH. *D. Chem. Ges.*, t. XXXI, p. 2154 (1888).

Je suis tout heureux de pouvoir exprimer ici à mon maître, M. TIFFENEAU, ma plus vive reconnaissance. C'est lui qui a guidé mes premiers pas et c'est à lui que je dois tout à la fois le sujet de ce travail et les moyens de l'avoir mené à bonne fin. Qu'il veuille bien recevoir ici l'expression de ma vive gratitude et de mon complet dévouement.

SUR QUELQUES COMPOSÉS CYCLOHEXANIQUES DU MERCURE

CHAPITRE PREMIER

DICYCLOHEXYLMERCURE



§ 1. — *Préparation du Dicyclohexylmercure.*

Dans un flacon résistant susceptible d'être placé sur un appareil à agitation, on introduit 2 kilogrammes d'amalgame de sodium à 7 1/2 pour 1.000, puis, soit en une seule fois, soit en plusieurs additions successives, environ 120 grammes de bromure de cyclohexyle, c'est-à-dire un léger excès de bromure. On ajoute de l'éther acétique (12 grammes), soit le 1/10 de la quantité de bromure, et on met en marche l'agitateur. Au début la réaction est vive, il y a élévation de température. On prolonge l'agitation jusqu'à ce que la réaction soit aussi complète que possible; mais il reste toujours du Na libre et une prise du mélange, additionnée d'un peu d'eau, colore toujours en bleu le papier de tournesol.

Pour que le rendement ne soit pas mauvais, il faut agiter quinze heures en moyenne. Après ce laps de temps, on ajoute 150 grammes d'eau environ, on agite vivement le mélange pendant quelques instants et l'on entraîne par la vapeur d'eau pour séparer les substances volatiles (éther acétique, bromure de cyclohexyle, ainsi que les produits secondaires de la réaction, cyclohexane, etc.).

On cesse d'entraîner lorsqu'en recueillant quelques gouttes dans un tube à essais il ne passe plus de produits huileux ou odorants. Il y a toutefois intérêt à ne pas pousser trop loin l'opération, car le dicyclohexylmercure tend à s'entraîner un peu. Il est préférable de le laisser avec le mercure dans le ballon ayant subi l'entraînement.

Le produit entraîné est décanté, on sèche la partie huileuse sur du SO^4Na^2 bien sec. On la distille en partie à la pression normale, puis au-dessus de 140° on achève dans le vide. Finalement, la portion basse est rectifiée soigneusement. Je reviendrai un peu plus loin sur cette rectification.

Dans le ballon surnageant le mercure et au-dessous de l'eau provenant de l'entraînement, il reste un corps d'aspect huileux. C'est le dicyclohexylmercure.

Par refroidissement il se concrète sous forme de plaques plutôt blanches, graisseuses, se colorant en brun, puis en noir, dès qu'on les met au contact de l'air libre. On sépare ces plaques cristallines par filtration et on les dissout à chaud dans dix fois leur poids d'alcool à 95° , on filtre sur un entonnoir à filtration chaude et on abandonne à la cristallisation ou, mieux encore, on effectue une cristallisation troublée. On sépare les aiguilles formées par filtration et on les sèche rapidement sur une plaque poreuse.

Le rendement en dicyclohexylmercure est faible. Sur

2 kilogrammes d'amalgame de sodium à 7 1/2 pour 1.000 et 120 grammes de bromure de cyclohexyle, on obtient en moyenne 20 grammes de dicyclohexylmercure alors que le rendement théorique est près de 97 grammes.

L'excès de bromure, la richesse plus ou moins grande de l'amalgame en sodium, le temps de l'agitation prolongé au delà de quinze heures, tout cela ne nous a guère permis d'améliorer le rendement. De plus, comme la solution à entraîner est toujours alcaline et comme au contact de l'eau il y a toujours dégagement d'hydrogène, nous avons craint que cet H naissant ne réduise notre substance et avons opéré autrement. La solution est d'abord décantée, débarrassée du mercure et traitée par l'éther, puis on entraîne. Le rendement est quelque peu amélioré mais toujours bien faible. C'est donc une difficulté que, malgré les opérations multiples ayant porté au total sur environ 2 kilogrammes de bromure de cyclohexyle, je n'ai pu aplanir.

§ 2. — *Etude des produits secondaires de la réaction.*

Du produit entraîné on décante la portion huileuse, on la sèche sur du SO^*Na^* et on la distille à la pression normale, et dans le vide ensuite. La distillation à l'air libre doit être faite soigneusement, on rectifie plusieurs fois et on sépare de 10 degrés en 10 degrés. Les portions basses offrent peu d'intérêt; elles sont presque constituées en grande partie par de l'éther employé comme solvant. Puis on recueille les diverses portions qui ont passé entre 75-100°. Comme elles sentent l'éther acétique, on les saponifie en les agitant violemment avec une solution aqueuse très concentrée de potasse caustique à l'alcool.

On les décante, on les sèche sur du SO^4Na^+ bien sec et on distille à nouveau soigneusement. Les portions qui passent entre $77-82^\circ$ sont particulièrement rectifiées. Leur odeur est spéciale et rappelle le cyclohexène. Les fractions obtenues ont une densité de 0,801 à 20° , ce qui correspond à un mélange de cyclohexane (0,780) et de carbure non saturé correspondant.

Action du brome. — L'action du brome montre également qu'il s'agit d'un mélange. C'est ainsi que nous avons constaté que la portion de liquide passant entre $80-82^\circ$ contient environ 23,5 pour 100 de carbure non saturé; en effet, 1 gramme de cette fraction, dissoute dans le sulfure de carbone, exige pour se saturer 0 gr. 457 de brome.

Distillation sous le vide. — Les portions moyennes ($100-140^\circ$) à la pression ordinaire offrent peu d'intérêt. A partir de 72° sous un vide de 10 millimètres le bromure de cyclohexyle commence à distiller. Au-dessus de 80° , toujours sous le vide, le liquide qui passe dépose par refroidissement des cristaux de bromure de cyclohexylmercure, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine et qui sont fusibles à 141° au bain de mercure. Ce produit sera étudié plus loin.

§ 3. — *Propriétés du dicyclohexylmercure.*

a) **Propriétés physiques.** — Le dicyclohexylmercure se présente en belles aiguilles blanches qui, à l'air libre, deviennent à la longue plus ou moins gris-noirâtre. Il a une odeur spéciale, légèrement camphrée, il fond vers 139° . Il est soluble à l'ébullition dans environ 10 parties d'alcool à 95° , plus soluble dans la benzine et dans l'éther. Même

en l'absence de l'air une altération très légère et limitée a toujours lieu; nous en reparlerons plus loin.

Le dicyclohexylmercure se sublime partiellement; il peut distiller sous un vide de 10 millimètres en se décomposant légèrement vers la température de 170° . Pour vérifier qu'il n'y a pas eu altération pendant la distillation, le produit qui a passé vers 170° sous 10 millimètres est recristallisé dans l'alcool et y forme de belles aiguilles qui fondent exactement à 139° et qui sont aussi altérables que celles non soumises à la distillation.

b) **Propriétés chimiques.** — Nous avons vu que, lorsqu'il est absolument sec, le dicyclohexylmercure se conserve à peu près bien, mais prend à la longue une couleur gris ardoise. Lorsqu'il est, même très légèrement, imprégné d'alcool, l'altération est plus profonde, il devient noir par formation de mercure réduit; en même temps, une huile d'odeur forte surnage la masse.

Cette huile contient probablement du cyclohexanol, mais nous l'avons eue en trop faible quantité pour étudier sa nature. Un essai d'action de la semicarbazide sur 20 centigrammes de produit a fourni un résultat négatif.

Action des halogènes. — Le brome à froid et l'iode à douce chaleur ou en solution benzénique réagissent sur le dicyclohexylmercure en donnant les halogénés correspondants $XHgC^6H^{11}$.

Réduction du nitrate d'argent. — Le dicyclohexylmercure réduit à chaud le nitrate d'argent en solution aqueuse ou alcoolique.

Action sur les chlorures arsenicaux, sur le bichlorure de mercure et sur les chlorures d'acides. — Le chlorure

ou le bromure d'arsenic, les chlorures d'arsines chauffés au bain-marie avec le dicyclohexylmercure donnent respectivement les chloromercurate et bromomercurate de cyclohexyle qui solubles à chaud dans l'excès de réactif se séparent par refroidissement en paillettes blanchâtres.

Il en est de même des chlorures d'acides aromatiques, notamment du chlorure de benzoyle. Ces réactions seront étudiées en détail dans les pages suivantes.

Si on mélange des solutions alcooliques de sublimé et de dicyclohexylmercure en proportions équimoléculaires et si on chauffe au bain-marie, il se forme du chloromercurate de cyclohexyle qui cristallise par refroidissement.

La réaction, qui est quantitative, a lieu comme suit :



§ 4. — *Analyse du dicyclohexylmercure.*

Dosage simultané de C, H et Hg (méthode de Grignard (1) :

Poids de la substance : 0,9412.

Trouvé : $\text{CO}_2 = 1,3495$; $\text{H}_2\text{O} = 0,5235$; $\text{Hg} = 0,5151$.

	RÉSULTATS POUR 100	
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{Hg}$
C	39,10	39,34
H	6,18	6,01
Hg	54,73	54,64

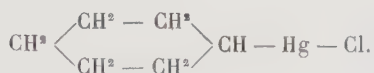
(1) Comptes rendus de la 43^e session *Ass. franç. pour l'avanc. Sc.*, Le Havre, 1914, notes et mémoires, p. 251-252.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU MERCURE-CYCLOHEXYLE

I. — CHLORURE DE MERCURE-CYCLOHEXYLE

Syn. : *Chloromercurate de cyclohexyle.*



$$\text{P.M} = 318,5$$

§ 1. — *Modes d'obtention.*

Comme nous l'avons vu plus haut, le chlorure de mercure-cyclohexyle s'obtient à partir du dicyclohexylmercure chaque fois qu'on fait réagir sur ce composé soit certains chlorures métalliques ou métalloïdiques, soit les chlorures d'acides. Nous avons surtout préparé cette substance tantôt à partir des chlorures d'arsenic ou d'arsines, soit à partir du chlorure de benzoyle, espérant obtenir dans ces conditions les produits correspondants : dérivés arsénicaux et cétone. Nous n'avons pas réussi à isoler les dérivés arsénicaux cherchés, mais nous avons obtenu le produit cétonique. Je décrirai ci-dessous ces divers modes d'obtention.

a) *Obtention à partir du trichlorure d'arsenic.* — Le dicyclohexylmercure est traité par un notable excès de trichlorure d'arsenic. A chaud il y a dissolution complète,

la réaction est vive, on maintient le chauffage trois heures au bain marie.

On laisse refroidir et cristalliser. On essore et on lave avec 1 centimètre cube de trichlorure d'arsenic et quelques gouttes de benzine. Le produit cherché, qui reste sur le filtre, est traité par l'alcool chaud pour le recrystalliser. On filtre chaud et on obtient par refroidissement de beaux cristaux pailletés blancs. On filtre et on sèche sur une plaque poreuse. La réaction théorique devrait être la suivante :



Pour essayer d'isoler le dérivé arsenical, le liquide filtré est distillé dans le vide. Sous un vide de 6 millimètres, une partie passe entre 55-60°, une autre entre 60-90°, constituées toutes les deux par AsCl_3 en excès. Enfin une troisième portion passe entre 90-130° et se prend en masse aussitôt. Cette troisième portion est constituée presque entièrement par du chloromercurate de cyclohexyle. En effet, le produit solide se dissout entièrement dans l'alcool chaud, et par refroidissement il se sépare sous forme de paillettes jaunâtres fusibles à 159°. Les eaux mères alcooliques ont été évaporées, le résidu a été traité par l'alcool bouillant, les cristaux obtenus fondent encore vers 159°. Les eaux mères de ces derniers cristaux ont été elles-mêmes évaporées, le résidu traité de même et j'ai toujours obtenu les mêmes cristaux fusibles à 159°. Quant au résidu resté dans le ballon distillatoire, il contient encore du chloromercurate de cyclohexyle, mais il m'a été impossible d'isoler un composé arsenical.

b) Obtention à partir du dichlorure de phénylarsine. — De même qu'avec AsCl_3 , le dicyclohexylmercure se dissout à chaud, la réaction y est aussi très vive, on maintient le chauffage trois heures au bain-marie. On laisse refroidir pour cristalliser, on essore, on lave et on fait recristalliser dans l'alcool. On filtre chaud, on sèche les cristaux sur une plaque poreuse. Le liquide essoré est distillé dans le vide, mais il m'a été de même impossible d'isoler un composé arsenical défini.

c) Obtention à partir du chlorure de benzoyle. — On chauffe le dicyclohexylmercure avec un léger excès de chlorure de benzoyle. La dissolution s'effectue peu à peu. Après une heure au bain-marie, on laisse refroidir et il se dépose des cristaux de chloromercurate. On essore, on lave avec quelques gouttes de chlorure de benzoyle, et on fait cristalliser dans la benzine ou dans l'alcool. Les cristaux sont ensuite séchés sur une plaque poreuse. La réaction est la suivante :



Le liquide d'essorage est refroidi dans la glace pour séparer le composé mercurique; malgré ce refroidissement, il contient toujours un peu de chloromercurate de cyclohexyle. On l'introduit dans un ballon avec une solution saturée de CO^2Na^2 pur. On agite plusieurs heures, jusqu'à ce que l'odeur de chlorure de benzoyle ait disparu. Après quelques heures de contact, on perçoit une odeur très agréable qui est celle de la cétone cherchée; on épuise par l'éther le liquide qui renferme une substance huileuse insoluble. On évapore l'éther et on

entraîne à la vapeur d'eau en fractionnant. La fraction qui renferme la cétone et qui est reconnaissable par son odeur est épuisée à l'éther. Le résidu de l'évaporation est solide, mais il contient encore un peu de chloromercurate de cyclohexyle. On en fait une solution alcoolique qu'on traite par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de soude en proportions moléculaires. On chauffe une heure au bain-marie, on précipite par un excès d'eau et on obtient une oxime qui, recristallisée dans l'acide acétique dilué, fond à 158°. Cette oxime est hydrolysée par l'acide sulfurique au quart, on entraîne à la vapeur d'eau et on obtient ainsi l'hexahydrobenzophénone qui, cristallisée dans l'éther, est fusible à 54° (1).

§ 2. — *Propriétés du chloromercurate de cyclohexyle.*

a) *Propriétés physiques.* — Le chloromercurate de cyclohexyle se présente en cristaux blanchâtres solubles dans la benzine, l'alcool et l'éther, presque insolubles dans l'eau. A la température ordinaire, 100 centimètres cubes d'alcool dissolvent 3 gr. 65 de chloromercurate de cyclohexyle, 100 centimètres cubes de benzine en dissolvent 4 gr. 20 et 100 centimètres cubes d'éther en dissolvent 2 gr. 25. A chaud cette solubilité est un peu plus grande.

Ce corps fond à 159°. Il est à noter que son aspect cristallin se modifie avec le dissolvant. L'alcool donne des paillettes blanches, la benzine, des aiguilles brillantes très jolies et soyeuses au toucher.

(1) V. MEYER et W. SCHARVIN, *D. Chem. Ges.*, t. XXX, p. 1940 (1897). — SABATIER et SENDERENS, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXIX, p. 345 (1904).

b) **Propriétés chimiques.** — Le chloromercurate de cyclohexyle est stable à la température ordinaire; il se conserve indéfiniment sans altération. Chauffé à une température un peu supérieure à celle de son point de fusion, il se décompose sans formation de mercure métallique.

L'hydrate d'argent fraîchement préparé, en suspension dans l'eau ou dans l'alcool, déplace le chlore du chloromercurate et forme l'hydrate de mercure-cyclohexyle $\text{OH.Hg.C}^6\text{H}^{11}$, au moyen duquel on peut préparer tous les autres dérivés $\text{XHgC}^6\text{H}^{11}$.

Le nitrate d'argent peut également précipiter le chlore du chloromercurate. On mélange une solution alcoolique de nitrate d'argent à une solution alcoolique de chloromercurate de cyclohexyle, il se précipite du chlorure d'argent et il se forme du nitrate de mercure-cyclohexyle. Cette réaction nous a servi pour le dosage du chlore.

Ce nitrate de mercure-cyclohexyle n'a pas été isolé, mais à chaud sa solution alcoolique, obtenue ci-dessus, se réduit avec mise en liberté de mercure et formation d'un produit à odeur de cyclohexène. En même temps la liqueur devient acide.

3. — *Analyse du chloromercurate de cyclohexyle.*

a) **Dosage simultané de C, H et Hg** (méthode de Grignard) :

Poids de la substance : 4,2733.

Poids obtenus : $\text{CO}^2 = 4,0551$; $\text{H}^2\text{O} = 0,4063$; $\text{Hg} = 0,7963$.

	RÉSULTATS POUR 100	
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{ClHg}$
C	22,5	22,6
H	3,54	3,45
Hg	62,53	62,79

b) Dosage de Cl (précipitation directe de AgCl) :

Poids de la substance : 1,025

Ag Cl obtenu = 0,4594.

	RÉSULTATS POUR 100	
	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{11}ClH$
Cl.	44,09	44,14

II. — HYDRATE DE MERCURE-CYCLOHEXYLE



P. M = 300.

§ 1. — Préparation.

L'hydrate de mercure-cyclohexyle se prépare en faisant réagir l'oxyde d'argent humide sur le chloromercurate de cyclohexyle. On précipite 3 gr. 40 de nitrate d'argent, en solution aqueuse, par 0 gr. 80 de soude caustique à l'alcool. On met un léger excès de soude, on agite, on décante, on lave avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que les eaux mères ne soient plus alcalines. On traite ensuite cet oxyde d'argent fraîchement préparé par 5 gr. 40 de chloromercurate de cyclohexyle dissous dans l'alcool, ou mis en suspension après pulvérisation dans 20 ou 30 centimètres cubes d'eau distillée. On agite un certain temps, puis on filtre et l'on obtient une solution contenant l'hydrate cherché. Nous disposions de trop peu de substance pour essayer d'isoler cet hydrate; nous avons utilisé ses solutions aqueuses pour la préparation des autres sels de mercure-cyclohexyle.

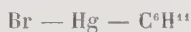
§ 2. — *Propriétés de l'hydrate de mercure-cyclohexyle.*

Les solutions aqueuses, stables à froid, sont décomposées par la chaleur avec formation de mercure métallique. Aussi dans la préparation de cet hydrate doit-on opérer uniquement à la température ordinaire. Ces solutions sont fortement alcalines; elles déplacent l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Leur saveur métallique est caustique et désagréable.

Dans ces solutions les hydracides précipitent totalement le complexe mercure cyclohexyle à l'état de dérivé halogéné insoluble. L'hydrate de mercure-cyclohexyle déplace les bases fortes des halogénures alcalins avec formation du même précipité insoluble qu'avec les hydracides.

III. — BROMURE DE MERCURE-CYCLOHEXYLE

Syn. : *Bromomercurate de cyclohexyle.*



P. M = 363.

§ 1. — *Modes d'obtention.*

Le bromure de mercure-cyclohexyle peut être obtenu dans les diverses conditions suivantes :

a) *Action de l'amalgame de sodium sur le bromure de cyclohexyle.* — Dans cette réaction qui donne naissance au dicyclohexylmercure, il se forme, comme produit secondaire et en petite quantité, du bromure de mercure-cyclohexyle.

Celui-ci se dépose par refroidissement des portions

supérieures au cours de la distillation des produits non entrés dans la réaction ci-dessus et constitués surtout par du bromure de cyclohexyle. On essore ces cristaux et on les purifie par cristallisation dans la benzine.

b) Action du bromure d'arsenic sur le dicyclohexylmercure. — On chauffe au bain-marie pendant deux heures le dicyclohexylmercure avec un léger excès de bromure d'arsenic. A chaud, il y a dissolution complète et la réaction est vive. Après refroidissement le bromure cristallise, on l'essore, on le lave avec un peu de chlorure d'arsenic, on sèche et on fait cristalliser dans la benzine.

c) Action des halogènes sur le dicyclohexylmercure. — Le brome réagit fortement à froid sur le dicyclohexylmercure, comme il le fait sur les autres composés organiques du mercure, et il se forme l'halogéné correspondant.

d) Action de l'acide bromhydrique sur l'hydrate de cyclohexylmercure. — C'est le procédé le plus simple. On prépare, comme il a été dit plus haut, une solution aqueuse d'hydrate de mercure-cyclohexyle. On sature cette solution par un léger excès d'acide bromhydrique. Il se forme aussitôt un précipité cailleboté qu'on filtre et qu'on sèche. On fait recristalliser dans la benzine.

§ 2. — *Propriétés.*

Le bromure de cyclohexylmercure se présente en petites paillettes blanches qui fondent vers 144° sur le bain de mercure. Très soluble dans la benzine, un peu moins soluble dans l'alcool et l'éther, le bromure de

cyclohexylmercure est très légèrement soluble dans l'eau chaude. Vis-à-vis de l'oxyde et du nitrate d'argent il a les mêmes propriétés que le chlorure correspondant. Il se décompose quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion; il ne se forme pas de mercure métallique, mais il se sublime un produit blanc qui est vraisemblablement le bromure mercurieux en même temps qu'on perçoit l'odeur d'un composé volatil qui est probablement le dicyclohexyle.

Dosage du Brome (précipitation directe de Ag Br).

Poids de la substance : 1 gr. 0012

Ag Br obtenu = 0,5203.

	RÉSULTATS POUR 100	
	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{11}BrHg$
Br	22,11	22,03

IV. — IODURE DE MERCURE-CYCLOHEXYLE

Syn. : *Iodomercurate de cyclohexyle*

Iodure de mercure-hexanaphtène (KOURSANOF).



P. M = 440.

L'iodure de mercure-cyclohexyle a déjà été étudié par Koursanof qui l'a obtenu dans l'action de l'amalgame de sodium sur l'iodure de cyclohexyle sans indiquer comment s'effectue l'isolement de cette substance et sans préciser aucune condition de réaction : concentration de l'amalgame, température du mélange, absence ou présence d'éther acétique. Koursanof fait cristalliser cet

iodure dans l'alcool bouillant et il le décrit fusible à 142° et se décomposant par chauffage (1).

Préparation. — Nous avons obtenu l'iodure de mercure-cyclohexyle en traitant la solution aqueuse d'hydrate correspondant par l'acide iodhydrique ; la précipitation est immédiate. On filtre, on sèche les cristaux sur une plaque poreuse et on les fait recristalliser dans la benzine.

Nos essais de préparation de cet iodure par action directe de l'iodure de cyclohexyle sur le mercure, en présence ou non des rayons solaires, ont échoué. Il se forme bien, en petite quantité, une poudre jaune verdâtre, voire même du biiodure de mercure, mais l'alcool bouillant ne permet pas d'isoler l'iodure cherché.

Propriétés de l'iodomercurate de cyclohexyle. — L'iodomercurate de cyclohexyle se présente en belles paillettes brillantes qui se conservent sans aucune altération. Il est soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther. Son point de fusion instantané sur le bain de mercure est de 142°. Vis-à-vis de AgOH et du nitrate d'argent il se comporte comme le chlorure et le bromure de mercure-cyclohexyle.

V. — CYANURE DE MERCURE-CYCLOHEXYLE

Syn. : *Cyanomercurate de cyclohexyle.*



$$\text{P. M} = 309.$$

Préparation. — A une solution aqueuse d'hydrate de mercure-cyclohexyle on ajoute une solution d'acide cyanhydrique à 10 pour 100. Il y a formation immédiate d'un

(1) KOURSANOV. *Journ. Soc. Phys. Chim., R.*, t. XXXI, p. 534-535 (1899).

précipité qu'on filtre, sèche et recristallise par dissolution dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Le cyanure de mercure-cyclohexyle se présente en paillettes blanchâtres très solubles dans l'alcool, la benzine et l'éther, légèrement solubles dans l'eau chaude. Il est fusible à 143°.

CONCLUSIONS

Les radicaux hexahydroaromatiques secondaires, notamment le cyclohexyle, peuvent se fixer sur le mercure de la même façon que les autres radicaux primaires, en donnant soit des dérivés organomercuriques simples du type $RHgR$, qu'on prépare en faisant réagir l'amalgame de sodium sur les bromures correspondants en présence d'éther acétique (réaction de Frankland), soit des dérivés organomercuriques mixtes du type $XHgR$ qui s'obtiennent au moyen des précédents par action des composés halogénés de l'arsenic ou du mercure.

La préparation et les propriétés de ces deux groupes de dérivés hexahydroaromatiques du mercure sont tout à fait identiques à celles des composés aliphatiques correspondants.

Les composés nouveaux décrits dans ce travail sont :

Le Dicyclohexylmercure,
Le Chlorure de mercure-cyclohexyle,
Le Bromure de mercure-cyclohexyle,
Le Cyanure de mercure-cyclohexyle.

Vu et bon à imprimer :

Le Président de la thèse,

BÉHAL.

Vu :

Le Directeur de l'École,

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. POINCARÉ.

